

UNIVERSITÉ DE NANCY
—
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
—

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. JEAN DÉTRIE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. G. N.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON DE QUELQUES DÉRIVÉS
ÉTHYLÉNIQUES DU CAMPHRE, PAR L'HYDROGÉNATION
CATALYTIQUE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EMPÊ-
CHEMENTS STÉRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. GUNTZ, *Président.*

MINGUIN, }
VAVON, } *Examineurs.*



PARIS
IMPRIMERIE PAUL DUPONT
4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

—
1922

ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON
de quelques Dérivés éthyléniques du Camphre

PAR L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES EMPÊCHEMENTS STÉRIQUES

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. JEAN DÉTRIE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.



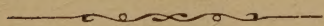
1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON DE QUELQUES DÉRIVÉS ÉTHYLÉNIQUES DU CAMPHRE, PAR L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EMPÊCHEMENTS STÉRIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. GUNTZ, *Président.*

MINGUIN, } *Examineurs.*
VAVON, }



PARIS

IMPRIMERIE PAUL DUPONT

4, RUE DU BOULOI (1^{er} Arr^t)

—
1922

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

DOYEN : M. PETIT.

ASSESSEUR : M. GAIN.

Professeurs honoraires :

MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER,
THOULET, MULLER.

Chargé de Cours honoraire :

M. MILLOT.

Professeurs :

MM. PETIT.....	Chimie agricole.
VOGT.....	Mathématiques appliquées.
GUNTZ.....	Chimie minérale.
CUÉNOT.....	Zoologie.
MINGUIN.....	Chimie.
GAIN.....	Botanique.
GUTTON.....	Physique.
GUYOT.....	Chimie tinctoriale (en congé).
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT.....	Électrotechnique.
N.....	Géologie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie
DARMOIS (F.).....	Physique.
VAVON.....	Chimie organique.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
N.....	Minéralogie.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
CROZE.....	Physique.
GRUMBACH.....	Physique.

Chargés de Cours :

MM. COURTOT.....	Chimie appliquée à la Teinture.
JOLY.....	Géologie.
LONGCHAMBON....	Minéralogie.

Maîtres de Conférences :

MM. MOREAU.....	Botanique.
MEUTRÉ.....	Mécanique appliquée.

Secrétaire :

M. BERTRAND.

A MES PARENTS

A MA FEMME

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance,*

A MON MAÎTRE

MONSIEUR G. VAVON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA DOUBLE LIAISON de quelques Dérivés éthyléniques du Camphre

PAR L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EMPÊCHEMENTS STÉRIQUES

INTRODUCTION

Depuis les importants travaux de V. MEYER (1), différents chimistes ont contribué à l'étude des empêchements stériques. Rappelons tout d'abord les premières conclusions que les travaux de V. MEYER sur l'éthérification des acides benzoïques substitués lui permirent d'établir :

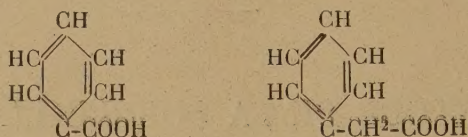
I. — Quand, dans les acides benzoïques substitués deux fois en ortho, les radicaux sont OH, CH₃, l'éthérification est lente; elle devient impossible quand les radicaux sont lourds et du type, Cl, Br, NO², etc.

Inversement, les acides difficiles à éthérifier donnent des éthers difficiles à saponifier.

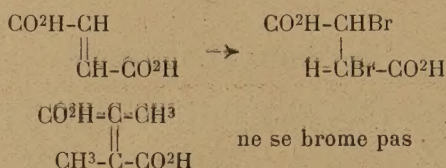
II. — En éthérifiant ensuite l'acide phénylacétique, V. MEYER constata que l'éthérification était plus facile que celle de l'acide benzoïque. Il conclut que les deux atomes d'hydrogène en ortho de l'acide benzoïque devaient être plus rapprochés du groupe

(1) B. V. MEYER, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 3197.

carboxyle que les atomes d'hydrogène méthyléniques de l'acide acétique :

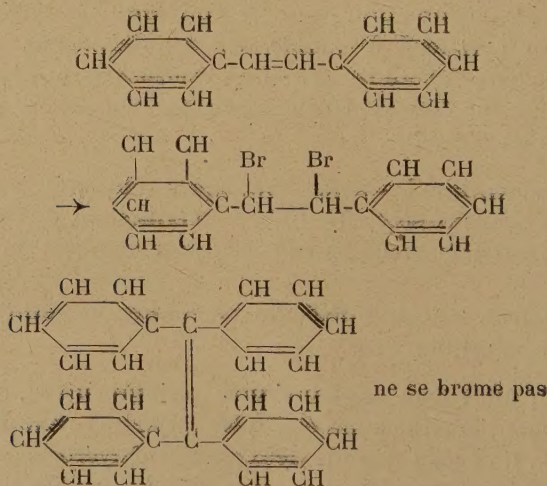


Fittig et Kettner (1), en voulant bromer l'acide diméthylfumarique, constatèrent que la double liaison ne se bromait pas, alors que celle de l'acide fumarique se bromait :



Les auteurs expliquèrent alors ce fait par l'empêchement stérique.

Dans le même ordre d'idées, Biltz (2) a trouvé que le diphenyl-éthylène fixait facilement le brome, alors que le tétraphényléthylène n'en fixait pas :



(1) FITTIG et KETTNER, *Annalen*, 1899, t. 304, p. 171.

(2) BILTZ, *Annalen*, 1897, t. 296, p. 231.

La meilleure explication de l'annihilation des propriétés additives de cette double liaison consiste à admettre qu'il y a des empêchements stériques.

Le but de mon travail a été de vérifier cette théorie dans le cas de l'hydrogénation de la double liaison en présence de noir de platine.

Le corps à hydrogéner est placé dans un récipient en verre épais, de forme conique, dont le goulot est fermé par un bouchon traversé par un tube de verre effilé à l'une des extrémités, et plongeant dans le liquide; ce tube sert à prélever les échantillons de liquide, au cours de l'hydrogénation, grâce à la pression existant dans l'appareil.

La tubulure latérale du récipient en verre est reliée à une série de flacons Deville gradués, indiquant à chaque instant le volume d'hydrogène absorbé.

L'hydrogène employé est de l'hydrogène électrolytique dont la principale impureté, l'oxygène, ne gêne absolument pas la réaction.

Le noir de platine est préparé suivant les indications de M. VAVON.

Enfin, ce récipient est placé sur un appareil à secousses actionné par un petit moteur électrique.

Cette dernière méthode était d'un emploi facile, puisque, à chaque instant, je pouvais suivre le volume d'hydrogène absorbé et en déduire la facilité avec laquelle le corps s'hydrogénait.

Néanmoins, la mesure du volume d'hydrogène absorbé ne correspond pas toujours à la vraie vitesse, c'est-à-dire à l'*affinité de l'hydrogène* pour la double liaison. Il résulte, en effet, des expériences de M. VAVON (1) sur le mécanisme de la catalyse par le noir de platine que l'on peut envisager trois phases dans la réaction au moment de sa marche normale:

a) L'hydrogène se dissout et arrive au catalyseur;

β) Le corps à hydrogéner se diffuse, atteint le catalyseur et réagit sur l'hydrogène;

γ) Le corps hydrogéné quitte la surface du Pt et se diffuse dans le solvant.

La vitesse globale, celle que l'on détermine par le volume d'hydrogène absorbé, dépend de la vitesse de ces 3 phases, de sorte que 2 corps peuvent avoir une affinité différente pour

(1) M. VAVON, *Thèse de doctorat*, Paris 1913, p. 89 et *C. R.*, 1921, t. 173, p. 360.

l'hydrogène sans pour cela que leurs vitesses globales soient différentes.

De l'examen des vitesses globales de 2 corps hydrogénés séparément, on ne peut donc tirer des conclusions définitives sur leurs vitesses réelles; il faut les hydrogéner ensemble en quantités équimoléculaires.

En général, les 2 corps se partageront inégalement l'hydrogène, celui qui prendra la plus grosse part sera par définition celui qui présentera le plus d'affinité pour l'hydrogène.

Pour déterminer la part d'hydrogène qui revient à chaque instant, à chacun des 2 corps, j'ai mesuré, au cours des hydrogénations, la rotation du corps obtenu (ou le pouvoir rotatoire), en prélevant des essais de quelques centimètres cubes, suivant le processus indiqué par M. VAVON dans l'étude du benzylidène camphre et de la carvone (1).

Les corps que je désirais étudier devaient donc être doués d'un pouvoir rotatoire exalté par la double liaison: les dérivés éthyléniques du camphre, étudiés par MM. HALLER et MULLER, répondaient bien à ce type (2).

Supposons deux séries de corps de la forme suivante :

- | | | |
|------------------|----|----------------------|
| 1) $R=R'$ | et | 1') $R=CH^2$ |
| 2) $R=CHR'$ | | 2') $R=CH-CH^2$ |
| 3) $R=CH-CH^2R'$ | | 3') $R=CH-CH^2-CH^3$ |

où R est le noyau du camphre et R' le noyau benzénique complètement hydrogéné.

La théorie des empêchements stériques permet de prévoir que l'hydrogénation du corps 1 sera plus difficile que celle des corps 2 et 3, à cause du resserrement des 2 noyaux laissant difficilement pénétrer l'hydrogène sur la double liaison. De même pour les corps 1', 2', 3', quoique les différences d'affinité de l'hydrogène pour les doubles liaisons se trouvant sur des chaînes latérales soient moins importantes.

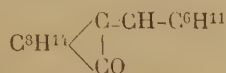
J'ai choisi dans cette 2^e série, comme corps type, l'éthylidène camphré, préparé par MM. HALLER et MINGUIN (3). Les homologues supérieurs butylidène et isobutylidène camphre étant difficiles à obtenir très purs, je n'en ai pas fait l'étude.

(1) M. VAVON, *Thèse de doctorat*, Paris 1913, p. 87 et 101.

(2) M. HALLER, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22.

(3) MM. HALLER et MINGUIN, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 578.

J'ai préparé alors les dérivés éthyléniques du camphre de la 1^{re} série, possédant un noyau saturé, c'est-à-dire sans action sur l'hydrogène, j'ai ainsi obtenu, avec un rendement d'ailleurs médiocre, l'hexahydrobenzylidène camphre, répondant bien au type $R=CH-R'$:



Lorsque j'ai voulu préparer les homologues supérieurs répondant aux formules :



et



je me suis heurté aux mêmes difficultés que précédemment, car la condensation des aldéhydes saturés est aussi difficile que celle des aldéhydes de la série grasse.

J'ai donc été amené à préparer d'autres dérivés appartenant à la série aromatique et possédant dans leurs noyaux des substitutions pouvant influencer l'hydrogénation de la double liaison.

Pour comparer l'hydrogénation de la double liaison de ces corps, je les ai hydrogénés en présence d'un corps type dont le pouvoir rotatoire était de signe contraire. Puisque l'hydrogénation a pour effet de diminuer le pouvoir rotatoire de ces corps, il était plus facile de comparer deux corps de signes contraires.

Les résultats que j'ai ainsi obtenus sont moins intéressants que si j'avais opéré sur des corps à noyaux saturés, car l'hydrogénation des doubles liaisons du noyau commence avant que soit terminée celle de la double liaison, *néanmoins ils m'ont permis de tirer des conclusions conformes aux principes de la théorie des empêchements stériques.*

Le présent travail est divisé en 3 chapitres : Le premier traite de la préparation des différents corps que j'ai hydrogénés :

Ethylidène	Camphre droit	
Hexahydrobenzal.	—	—
Benzal	—	—
Anisal	—	—
Méthylsalicylal...	—	—
Anisal	—	gauche

La préparation de l'hexahydrobenzal camphre droit m'a conduit

à préparer le cyclohexanol, par hydrogénation catalytique du phénol; à cause des résultats intéressants que j'ai obtenus dans cette hydrogénation, j'ai fait de cette question le deuxième chapitre de mon travail.

Le troisième est consacré uniquement à l'étude des hydrogénations des corps énumérés plus haut, d'abord seuls, puis en présence d'un même corps de signe contraire, l'anisal camphre gauche.

Avant de commencer l'exposé de ces recherches, je prie M. le professeur VAVON de bien vouloir agréer l'expression de mon respectueux dévouement et de ma gratitude pour toutes les marques de bienveillance qu'il m'a données au cours de ce travail.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences où, grâce à l'obligeance de M. le professeur GUNTZ, que je remercie très vivement, nous avons obtenu facilement les produits et le matériel dont nous avons eu besoin.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de l'éthylidène camphre droit.

Je l'ai obtenu par la méthode décrite par M. MINGUIN (1), qui enlève HBr au bromoéthylcamphre obtenu par bromuration de l'éthylcamphre en solution sulfocarbonique (en tube scellé à 100°).

C'est un liquide bouillant entre 110°-115° sous 10 mm. et de pouvoir rotatoire assez élevé $[\alpha]_D = +113^\circ$ (M. MINGUIN) (2).

J'ai opéré un peu différemment :

Ethyl camphre. — L'éthyl camphre fut d'abord préparé, par la méthode décrite par MM. HALLER et J. LOUVRIER en condensant le camphre sodé avec l'iodure d'éthyle.

J'ai ainsi obtenu, avec un rendement de 50 0/0, un liquide bouillant à 108° sous 14 mm. de densité $D_{15} = 0,95$ et $[\alpha]_{578} = +60^\circ$ $[\alpha]_D = +44^\circ 40'$ (M. Haller).

L'amidure de sodium dont je me suis servi pour faire le camphre sodé a été obtenu, par la méthode décrite par MM. Haller et E. Bauer (3), en faisant passer un courant d'ammoniac sec dans du sodium fondu maintenu à 350-400°. Au lieu de couler l'amidure liquide sur une plaque de tôle, je l'ai laissé refroidir dans un courant d'ammoniac.

(1) M. MINGUIN, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 578.

(2) M. HALLER et J. LOUVRIER, *Ann. Chim.*, 1918, t. 9, p. 190.

(3) MM. HALLER et BAUER, *Ann. Chim.*, 1917, t. 8, p. 417.

Bromoéthylcamphre. — Au lieu d'opérer en tube scellé, j'ai pris comme solvant du tétrachlorure d'acétylène ($e = 145^\circ$) sans action sur le brome, ce qui m'a permis de porter le bain à 100° sans difficultés.

Après avoir chauffé 3 heures et chassé ensuite le solvant, j'ai obtenu un liquide distillant de 143° à 152° sous 9 mm. avec un rendement de 70 0/0. $D_{15} = 1,316$; $[\alpha]_{578} = +119^\circ$.

Comme il reste un peu de camphre dans l'éthylcamphre, il se forme également du bromo camphre que l'on peut éliminer en partie en refroidissant suffisamment le mélange et séparant les cristaux obtenus.

Ethylidène-camphre. — Le bromo éthylcamphre est chauffé 4 heures au bain-marie avec de la potasse alcoolique pour enlever HBr.

J'obtiens finalement 24 gr. d'un liquide ne contenant plus trace de bromure et qui distille de 111° à 120° sous 10 mm. $D_{15} = 0,99$; $[\alpha]_D = +101^\circ$; $([\alpha]_D = +113^\circ, \text{M. MINGUIN})$.

Ce liquide hydrogéné ultérieurement ne fixa que la moitié de l'hydrogène nécessaire à la saturation de la double liaison, il est donc assez impur et la méthode ne semble pas donner de bons rendements en éthylidène rigoureusement pur, mais l'échantillon obtenu était suffisant pour la suite du travail, car les impuretés ne fixant pas d'hydrogène jouent simplement le rôle de *solvant*.

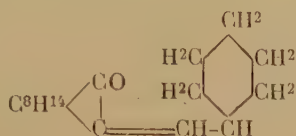
Préparation de l'hexahydrobenzal camphre droit.

1^o Méthode.

J'ai tout d'abord préparé l'hexahydrobenzal camphre par la méthode décrite par MM. HALLER et F. MARCH (1), en condensant l'aldéhyde hexahydrobenzoïque avec le camphre sodé. N'ayant pas obtenu de bons rendements, j'ai essayé d'obtenir ce dérivé par une 2^o méthode, en partant de l'hexahydrobenzylcamphre que j'ai bromé; après traitement par la potasse alcoolique, j'ai obtenu finalement un liquide que je n'ai pu faire cristalliser et qui était constitué par de l'hexahydrobenzal camphre impur. Je vais décrire

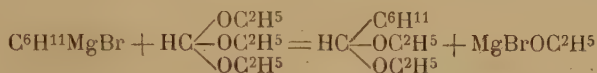
(1) MM. HALLER et F. MARCH, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 316.

brièvement ces deux modes de préparation.



Préparation de C⁶H¹¹-CHO. — J'ai obtenu cette aldéhyde par 2 méthodes, la première décrite par Bodroux, la seconde par Bouveault (1).

Méthode de Bodroux. — On fait réagir l'éther orthoformique sur le bromure de cyclohexyl magnésium en solution dans l'éther anhydre.



On obtient ainsi l'acétal qui par ébullition avec de l'eau acidulée par H²SO⁴ donne l'aldéhyde correspondante.

C'est un liquide d'odeur forte bouillant à 155° sous 760 mm. Rendement : 15 0/0.

Préparation de l'éther orthoformique. — J'ai appliqué la méthode décrite par WALTER et LIPPERT (2). Action de l'éthylate de sodium sur le chloroforme dilué dans l'éther anhydre. La difficulté est d'obtenir l'éthylate de sodium bien sec complètement exempt d'alcool absolu, aussi est-il nécessaire de maintenir le ballon à 200° dans le vide pendant 10 heures environ.

On fait couler ensuite le chloroforme sur l'éthylate en présence d'éther anhydre et quand la réaction est terminée on essore la pâte obtenue.

On obtient ainsi un liquide distillant à 145° sous 750 mm. avec un rendement de 60 0/0.

Bromure de cyclohexyl : C⁶H¹¹Br. — La méthode de FOURNIER (3) appliquée à la bromuration du cyclohexanol m'a donné de

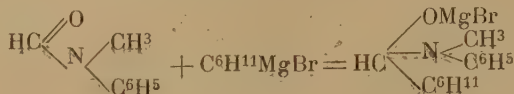
(1) BODROUX, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 700. — BOUVEAULT, *Soc. chim.*, 1904, t. 4, p. 1322.

(2) WALTER, *J. prakt. Ch.*, 1893 (2), t. 48, p. 321. — LIPPERT, *Annalen*, 1893, t. 276, p. 176.

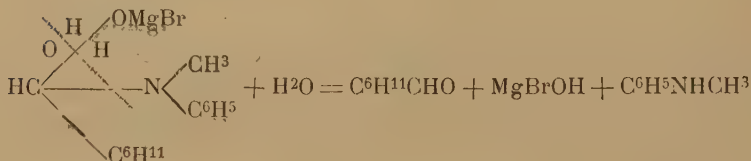
(3) FOURNIER, *Soc. chim.*, 1906, t. 35, p. 621.

bons résultats. J'ai ainsi obtenu, avec un rendement de 70 0/0, le bromure de cyclohexyle bouillant à 61-62°, sous 22 mm.

Méthode de Bouveault. — J'ai fait réagir la méthylbenzylformamide sur le bromure de cyclohexylmagnésium.



En traitant ensuite la combinaison obtenue par l'eau glacée, puis par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient ainsi l'aldéhyde et de la méthylaniline.



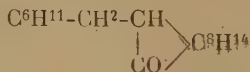
Le rendement obtenu fut de 25 0/0.

2° Méthode de préparation de l'hexahydrobenzal camphre.

Cette méthode est calquée sur celle de M. MINGUIN (1) pour la préparation de l'éthylidène camphre.

On prépare tout d'abord l'hexahydrobenzylcamphre que l'on bromure, puis par enlèvement d'HBr on obtient l'hexahydrobenzal.

Préparation de :

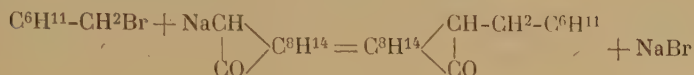


J'ai condensé le camphre sodé avec le bromure d'hexahydrobenzylcamphre, en suivant la méthode décrite par MM. HALLER et LOUVRIER (2) pour la préparation du benzylcamphre. J'ai ainsi obtenu avec un rendement de 30 0/0 un liquide distillant à 280°

(1) M. MINGUIN, *C. R.*, 1904, t. 138, p. 578.

(2) MM. HALLER et J. LOUVRIER, *Ann. de Ch.* 1918, t. 9, p. 218.

sous 760 mm., répondant bien à la formule $C^{17}H^{28}O$. (Eb = 192° sous 24 mm. M. HALLER, *C. R.*, 1906, t. 142.)



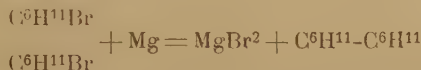
Le bromure d'hexahydrobenzyle a été obtenu par la méthode de FOURNIER appliquée à l'alcool hexahydrobenzylique.

J'ai préparé cet alcool par la méthode de GRIGNARD, en suivant les prescriptions données par M. FREUNDLER (1) sur l'action du trioxyméthylène en poudre sur le bromure d'hexahydrobenzylmagnésium.



J'ai obtenu ainsi cet alcool, bouillant à 175-185° sous 755 mm., avec un rendement de 50 0/0.

Lorsqu'on opère en présence d'un excès d'éther anhydre (bromure 100 gr., éther 500 cc.). On évite la formation de dicyclohexyl, par la réaction secondaire :



Dans une expérience où j'avais opéré en présence de peu d'éther, j'ai obtenu un important résidu distillant à 235° (760 mm.), de densité $d_{20} = 0,89$, qui doit être identique au dicyclohexyle obtenu par N. KOURSANOF (2) et MM. SABATIER et MURAT (3), ($d_{20} = 0,8644$, $e = 235^\circ$ sous 752 mm.)

J'ai également préparé l'hexahydrobenzylcamphre par hydrogénation totale du benzylidénecamphre au moyen du noir de Pt, en suivant les prescriptions données par M. VAVON (4).

J'ai pu ainsi obtenir 200 gr. d'hexahydrobenzylcamphre distillant à 166° sous 7 mm. et beaucoup plus pur que celui obtenu par la méthode précédente.

Ce corps décrit jusqu'alors comme liquide à la température ordinaire est solide : il cristallise très bien dans l'alcool à 95° et après plusieurs cristallisations j'ai obtenu un produit fondant nettement à + 27°.

(1) M. P. FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, t. 35, p. 537.

(2) N. KOURSANOF, *Soc. phys. et Chim. R.*, 1902 t. 34, pp. 221-227, fasc. 2.

(3) MM. SABATIER et MURAT, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1391.

(4) M. VAVON, *Thèse Doctoral*, Paris 1913, p. 99.

J'ai vérifié par l'analyse que ce corps était bien l'hexahydrobenzylcamphre.

Analyse. — Poids de substance, 0^{gr},2065; CO², 0^{gr},2041; H²O, 0^{gr},6253. — D'où trouvé : C 0/0, 82.3, H 0/0, 11.1. — Calculé pour C¹⁷H²⁸O : C 0/0, 82.2, H 0/0, 11.2.

En sol. alcoolique (4 gr. dans 100 cc. d'alcool éthylique) il a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_{578} = 67^{\circ}5$.

Ce pouvoir rotatoire est supérieur à celui donné par MM. HALLER et MARCH (1). $[\alpha]_D = 55^{\circ}07$ et M. VAVON (2) $[\alpha]_{578} = +59^{\circ}$.

J'ai vérifié alors si la règle de Biot s'appliquait à ce cas particulier et j'ai obtenu les résultats suivants :

Concentration dans l'alcool.	Rotations dans un tube de 10 cc. pour la raie jaune du mercure.	$[\alpha]_{578}$	Rotations pour la raie bleue.	$[\alpha]_{578}$
5	3° 18'	66°	8° 20	166° 36'
10	6,4'	60,6'	14,50	148,18'
15	8,52'	59	21,44	144,48'

d'où l'on peut conclure que le pouvoir rotatoire mesuré, en dissolvant un poids donné du corps pur dans 100 cc. d'alcool, doit être supérieur au pouvoir rotatoire donné par le corps à l'état liquide, puisque sa concentration est à ce moment maxima : c'est ce que j'ai obtenu effectivement.

Préparation du bromure d'hexahydrobenzylcamphre. — J'ai tout d'abord pris comme solvant le tétrachlorure d'acétylène dans lequel j'ai fait couler le brome. La réaction ne se déclarant pas à froid, j'ai chauffé au bain-marie pendant quelques heures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique.

J'obtins ainsi un produit de densité faible, $d_{15} = 1,05$.

Dans une deuxième expérience, j'ai pris comme solvant du sulfure de carbone, puisque le brome se fixe à la température de 80-85°. En chauffant pendant 4 jours avec la quantité théorique de brome, il s'est formé un bromure de densité 1,18.

Après le traitement à la potasse alcoolique j'ai obtenu finalement

(1) MM. HALLER et MARCH, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 319.

(2) M. VAVON, *Thèse Doctorat*, Paris 1913, p. 100.

un liquide distillant de 170° à 177° sous 8-9 mm. de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 99$. (M. HALLER $[\alpha]_D = +130^\circ$.)

Le faible pouvoir rotatoire obtenu indique assez que le corps obtenu n'est pas de l'hexahydrobenzal pur, mais un mélange contenant environ la moitié d'hexahydrobenzyl n'ayant pas été bromé.

Je l'ai vérifié en hydrogénant 2^{gr},73 du liquide obtenu :

Je n'ai fixé que 140 cc. d'hyd. au lieu de 300 cc. qu'il fallait si le corps était pur.

Une action plus prolongée du brome eût peut-être permis d'obtenir une bromuration totale et par enlèvement d'HBr, de l'hexahydrobenzal plus pur.

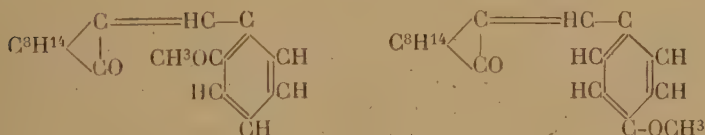
En résumé, toutes ces méthodes ne permettent pas d'obtenir avec de bons rendements, l'hexahydrobenzal camphre.

Préparation du benzal, de l'anisal et du méthylsalicylal camphre droit.

J'ai obtenu ces différents corps en appliquant la méthode générale décrite par M. HALLER (1) : condensation des aldéhydes correspondantes avec le camphre sodé.

Les rendements sont très différents, ainsi la condensation de l'aldéhyde anisique se fait avec un rendement de 40 0/0 alors que celle de l'aldéhyde méthylsalicylique ne dépasse pas 10 0/0.

On peut expliquer cet abaissement du rendement par la théorie des empêchements stériques. Le groupement méthoxyl en ortho, par rapport au carbone portant la chaîne, rendant plus difficile la soudure que s'il se trouvait en para (aldéhyde anisique).



(1) M. HALLER, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22.

Préparation de l'ansal camphre gauche.

Je l'ai obtenu en appliquant au camphre gauche la méthode décrite par M. HALLER pour le camphre droit, c'est-à-dire : condensation du camphre gauche sodé avec l'aldéhyde anisique.

L'ansal camphre gauche obtenu est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient ainsi des cristaux fondant à 125° ayant un très grand pouvoir rotatoire gauche $[\alpha]_D = -531^\circ$.

Préparation du camphre gauche. — La méthode décrite par M. DARMOIS m'a permis d'obtenir le camphre gauche dont j'ai eu besoin.

En rectifiant l'essence de térébenthine française, à l'aide d'une puissante colonne on obtient 60 0/0 environ de α - et β -pinènes distillant entre 155° et 160°. $[\alpha]_D = -38^\circ,7$; $[\alpha]_D = -69^\circ,3$.

On fait ensuite le chlorhydrate de pinène [α - et β -pinènes donnant le même corps avec un rendement de 55 0/0 (1)] ; puis le magnésien que l'on oxyde et décompose ensuite par l'eau. On obtient ainsi un mélange de bornéol gauche et d'isobornéol droit. $C^{10}H^{17}OMg.Cl + H_2O = C^{10}H^{17}OH + MgClOH$.

C'est ce mélange que nous avons oxydé par l'acide nitrique ; après entraînement à la vapeur d'eau nous avons enfin obtenu avec un rendement suffisant du camphre gauche de pouvoir rotatoire (2) $[\alpha]_D = -53^\circ$ (mesuré dans l'éther).

(1) M. VAVON, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1428.

(2) Cette préparation a été faite en collaboration avec M. Berton au laboratoire de *Chimie organique de la Faculté des sciences de Nancy*;

CHAPITRE II

Hydrogénation du Phénol en présence du Noir de platine.

Lorsque l'on agite le phénol dans une atmosphère d'hydrogène en présence de noir de Pt, on obtient du cyclohexanol et un peu de cyclohexane (1).

Ayant eu besoin de quantités importantes du cyclohexanol, j'ai été amené à employer ce procédé et en faire l'étude.

Conditions expérimentales. — En faisant varier la température (-10 à $+60^{\circ}$) la nature du solvant (acide acétique, acétate d'éthyle, éther, alcool) la concentration, la quantité et la qualité du platine, on obtient sensiblement la même quantité de cyclohexanol : le rendement correspond aux $\frac{2}{3}$ du phénol employé.

Vitesse. — L'hydrogénation est rapide, ainsi 400 gr. de phénol dissous dans 300 gr. d'acide acétique avec 15 gr. de Pt on fixe jusqu'à 100 litres d'H à l'heure. J'ajoute que la vitesse n'est pas la même dans tous les solvants ; voici dans quel ordre on peut les classer au point de vue de la vitesse d'hydrogénation.

	Vitesse.
Acide acétique	4
Éther acétique	2
Éther.....	2
Alcool.....	1

(1) WILLSTATT, *D. ch. G.*, t. 45, p. 1475.

Pendant l'hydrogénation, la vitesse n'est pas constante, elle diminue à la fin de la réaction.

A ce moment le platine n'est que fatigué, car il suffit, comme l'a montré M. VAVON (1), de le laver à l'éther et de l'exposer à l'air pour qu'il reprenne son activité primitive.

Influence de la fonction phénol. — Il résulte des expériences faites en collaboration avec M. VAVON (2) que la fonction phénol rend l'hydrogénation plus facile. Lorsque la fonction est bloquée, l'hydrogénation est beaucoup plus lente; c'est ce que l'on peut constater dans le tableau suivant où l'on donne les temps en minutes mis pour fixer 1 litre d'hydrogène sur différents corps hydrogénés dans des conditions identiques. (Le platine des différentes expériences provenant d'un même échantillon).

1 gr. de Pt — 50 cc. d'acétate d'éthyle — 10 gr. de corps

Phénol.....	15 minutes
Anisol.....	36 —
Phénétol	86 —
Oxyde de phényle et de butyle.....	700 —
Acétate de phényle.....	55 —
Benzène.....	33 —
Toluène	61

Formation de cyclohexane. — Le cyclohexane se forme surtout à la fin de l'hydrogénation comme l'indiquent les 3 expériences suivantes :

Phénol.	Litres d'H fixés.	Cyclohexane.	
300	80 lit.	13 gr.	
300	152	34	Soit 20 à 25 0/0.
300	256	73	

Ces hydrogénations ont été faites dans l'éther. Pour séparer le cyclohexane formé nous avons employé la colonne Dufton; la coupure entre le cyclohexane et l'éther s'est très bien faite. Dans chaque cas l'éther a été redistillé et nous n'avons retrouvé que 2 grammes de cyclohexane.

La quantité de cyclohexane formé soit 20 à 25 0/0 ne varie pas d'ailleurs avec les conditions expérimentales.

(1) M. VAVON, *Thèse de Doctorat*, Paris 1913, p. 22.

(2) MM. VAVON et DETRIE, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1231.

Formation intermédiaire de cyclohexanone. — Lorsque l'on arrête l'hydrogénation du phénol avant qu'elle ne soit terminée, on peut déceler de la cyclohexanone dans le mélange et la retirer à l'aide de sa combinaison bisulfite.

Dosage de la cyclohexanone. — Pour suivre la formation de la cyclohexanone, au cours de l'hydrogénation, nous avons employé une méthode qui nous a permis de doser quantitativement la cyclohexanone formée : le pipéronal en présence d'éthylate de soude et d'alcool donne avec la cyclohexanone une combinaison double; la dipipéronylidène cyclohexanone qu'il est facile d'isoler et de peser.

Description de la méthode. — Nous avons tout d'abord essayé de doser la cyclohexanone par la méthode décrite par Holleman (1) sous forme de dibenzylidène cyclohexanone.

Mais la combinaison de la cyclohexanone avec la benzaldéhyde n'est pas totale, même en présence d'éthylate de soude. Pour éviter la formation d'acide benzoïque, qui diminue la quantité d'aldéhyde en présence et fausse ensuite les résultats quand le lavage ultérieur à l'alcool est insuffisant, nous avons essayé la condensation avec le pipéronal, moins oxydable que la benzaldéhyde.

Mode opératoire. — On agite la cyclohexanone avec un excès de pipéronal (calculé pour la combinaison double) en présence d'éthylate de sodium :

EXEMPLE.

Cyclohexanone.....	1 ^{er} ,9
Pipéronal :	8
Éthylate.....	50 cc. (1 gr. Na)

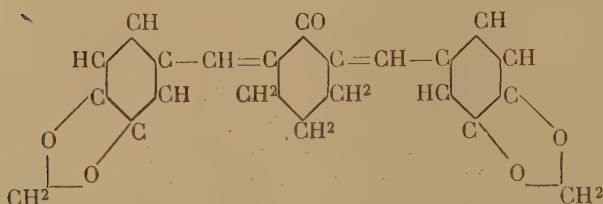
On abandonne 24 heures, on essore sur filtre taré et après plusieurs lavages à l'alcool, le précipité est séché 3 heures à l'étuve réglée à 80°.

J'ai ainsi obtenu : 6^{er},8 de combinaison au lieu de 7^{er},01, théoriquement, soit un rendement de 97 0/0.

Si l'on ajoute la quantité de combinaison dissoute dans les 50 cc. d'alcool (100 cc. à 95° dissolvent 0^{er},342), on arrive à un rendement de 99 0/0.

(1) HOLLEMAN, Revue des Pays-Bas, 1905, fasc. n° 24, p. 19.

D'après la quantité de pipéronal employé, le corps obtenu devait être la dipipéronylidène-cyclohexanone de formule $C^{22}H^{18}O^5$.



Son poids moléculaire étant 362, celui de la cyclohexanone 98, pour obtenir la quantité de cyclohexanone cherchée, il suffit de diviser le poids de combinaison obtenue par 3,69.

Analyse. — Poids de subst., 0^{gr},3312; H²O, 0^{gr},1460; CO², 0^{gr},8854. — Trouvé : C 0/0, 72,9; H 0/0, 4,9. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O^5$: C 0/0, 72,9; H 0/0, 5,1.

Caractéristiques. — Point de fusion : 190°.

H²SO⁴ concentré donne une coloration bleue intense disparaissant en solution diluée.

HCl ne donne rien.

Peu soluble dans l'alcool :

100 cc. alcool à 95° (degrés centésimaux) dissolvant . . .	0,342
100 cc. — 75° (— — —) — — —	0,012

Étant donnée la correction qu'il y a lieu de faire pour tenir compte de la solubilité dans l'alcool, nous avons essayé la condensation dans l'alcool à 70°, mais dans ce dernier cas, la réaction est très lente et n'est pas terminée au bout de 48 heures. Il est donc préférable d'employer de l'alcool à 95° malgré l'inconvénient résultant de la solubilité.

Application de la méthode au dosage de la cyclohexanone en présence de phénol. — Il suffit, dans ce cas, d'ajouter à l'éthylate la quantité de soude nécessaire à la neutralisation du phénol.

EXEMPLE.

Phénol.....	1 ^{gr}		
Cyclohexanone.....	0,19	{	Poids de combinaison ob-
Pipéronal.....	1		tenue..... 0,52
			Correction..... 0,171
			<u>0,691</u>

Éthylate..... 25 cc. (1 gr. Na)
 Soude alcoolique..... 25 (1 gr. Na) au lieu de 0,70

Soit un R^t de 98 0/0.

Exemple d'Hydrogénation :

{	Phénol.....	100 gr.
{	Alcool à 95°.....	250 cc.
{	Pt.....	5 gr.

On prélève au cours de l'hydrogénation des essais de 10 cc. où l'on dose la cyclohexanone et l'on rapporte les résultats au volume total en faisant les corrections dues au prélèvement.

H ² .	Cyclohexanone.
lit	gr
0,0	0,0
10,2	7,7
20,6	10,9
31,2	14,95
42	10,45
53	8,80
69,8	5,05
85,6	0

Maximum = 12 0/0.

La cyclohexanone augmente donc, passe par un maximum et disparaît en fin de réaction. Ce maximum varie avec les conditions expérimentales : il augmente si on emploie un platine plus actif, une plus grande quantité de platine ou si l'on opère dans un grand volume d'acide acétique.

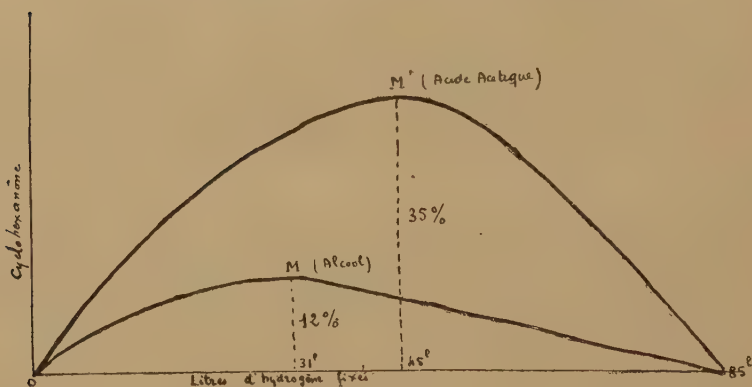
EXEMPLE.

{	Phénol.....	40 gr.
{	Acide acétique.....	200 cc. -
{	Pt.....	17 gr.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène est de 48 litres à l'heure.

H ² .	Cyclohexanone.
lit	gr
0	0,0
6	7,11
12	11,16
18	13,7

Soit un maximum de 14 gr., c'est-à-dire 35 0/0.



Courbe 1.

Conclusion. — De ces résultats on peut admettre l'une des deux conclusions suivantes :

La formation de cyclohexanone est une réaction accessoire ou au contraire tout le cyclohexanol passe par le terme cyclohexanone :

Dans cette dernière hypothèse, il faut admettre que la vitesse propre d'hydrogénation de la cyclohexanone est, à masses égales, plus grande que celle du phénol et d'autant plus grande que le maximum de cyclohexanone est plus petit ; car au moment de ce maximum les vitesses de formation et de destruction de la cyclohexanone sont égales.

Comparaison des vitesses d'hydrogénation du phénol et de la cyclohexanone. — Nous avons mesuré les vitesses dans différents solvants, en restant néanmoins dans les mêmes conditions

expérimentales :

7 gr. de corps à hydrogéner, phénol ou cyclohexanone.
50 cc. de solvant.
Pt, 1 gr.

Solvant.	Durées d'hydrogénation de	
	cyclohexanone.	phénol.
Acide acétique	7 1/4	13'
Acétate d'éthyle	9, 1/4	20
Éther.....	10, 1/2	20, 1/2
Alcool.....	23	44

On voit par ce tableau que la cyclohexanone s'hydrogène deux fois plus vite que le phénol quel que soit le solvant employé.

— Pour expliquer les résultats de l'expérience précédente où nous avons trouvé un maximum de 35 0/0 de cyclohexanone, il faut tenir compte de la *dilution* et de la *quantité de platine en présence*.

Il résulte en effet d'expériences faites par M. VAVON sur des phénols hydrogénés dans des solvants différents, que la différence des vitesses respectives diminue quand on opère dans l'acide acétique, en solution diluée et avec beaucoup de platine très actif.

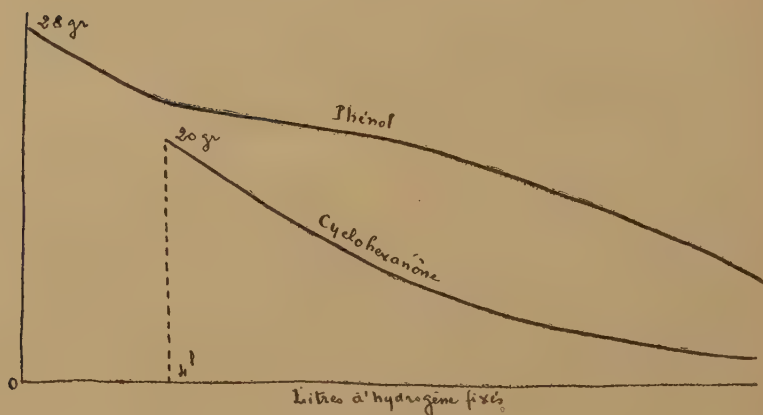
L'expérience précédente (maximum : 35 0/0) répond bien à ces trois conditions et il est permis alors d'attribuer la grande quantité de cyclohexanone formée au fait que la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexanone a diminué.

Les vitesses mesurées ainsi séparément peuvent ne pas représenter exactement les vitesses propres de chacun des deux corps, mais si en les mélangeant et les hydrogénant, on obtient des résultats identiques aux précédents on peut conclure que les vitesses trouvées représentent bien les vitesses propres, c'est-à-dire les affinités de ces corps pour l'hydrogène. Nous l'avons vérifié dans l'expérience suivante :

28 gr. de phénol dans 150 cc. d'alcool sont hydrogénés puis après fixation de 4 litres d'hydrogène on ajoute 20 gr. de cyclohexanone dans 50 cc. d'alcool. Cette fixation préalable de 4 litres d'H a pour but d'ajouter la cyclohexanone à un liquide de composition analogue à celle qui existe au moment du maximum de la cyclohexanone dans l'hydrogénation du phénol seul. Ce liquide, en plus du phénol, de la cyclohexanone et du cyclohexanol peut en effet contenir du dihydrophénol; il faut se rendre compte de la vitesse avec laquelle la cyclohexanone disparaît d'un tel liquide.

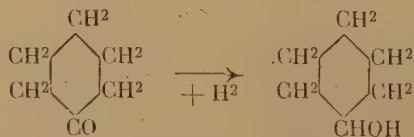
On continue alors l'hydrogénation en prélevant des essais de 5 cc. où l'on dose la cyclohexanone et le phénol par une méthode qui sera décrite plus loin. On voit alors que la cyclohexanone disparaît beaucoup plus vite que le phénol.

H fixé. lit	Phénol. gr	Cyclohexanone. gr
0,0	28,0	0,0
4,2	23,7	21,6
10,6	19,5	9,3
17,2	13,5	4,0
20,6	9,0	3,4



Courbe 2.

Conclusion. — Par suite le cyclohexanol provient pour la plus grande partie au moins, de la cyclohexanone et non directement du phénol.

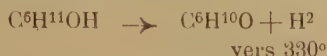


Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par la méthode de Sabatier (1), en hydrogénant le phénol en vapeur, en présence de nickel réduit, à 215°-230.

Par cette méthode on obtient, en effet, un mélange de cyclo-

(1) M. SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1903, t. 137, p. 1025.

hexanol et de cyclohexanone dont M. SABATIER explique la présence par la dissociation du cyclohexanol.



Il est possible que la cyclohexanone ainsi obtenue soit aussi le produit transitoire, comme dans l'hydrogénation au noir de platine; cette interprétation serait d'accord avec le fait signalé par MM. Sabatier et Senderens qu'en faisant passer à nouveau le mélange obtenu dans une première hydrogénation, avec de l'hydrogène sur du nickel, on obtient du cyclohexanol à peu près exempt de cyclohexanone.

Dosage du phénol. — Pour compléter nos données sur l'hydrogénation du phénol, nous avons voulu suivre par une méthode de dosage exact, la disparition du phénol au cours de la réaction.

Il fallait trouver une méthode pouvant s'appliquer au dosage du phénol en présence de cyclohexanone et de cyclohexanol. Après plusieurs essais nous avons choisi la méthode décrite par Bader (1) : le réactif indicateur est le trinitrobenzène qui, en présence d'un excès de soude passe du jaune clair au jaune rougeâtre indiquant le virage.

Cette méthode quoique délicate nous a donné de bons résultats à condition d'opérer dans certaines conditions.

L'auteur indique de faire le dosage en solution diluée et de ne pas dépasser la concentration de 20 gr. de phénol par litre.

J'ai cherché quelle était l'influence de la dilution et consigné les résultats dans le tableau suivant :

Influence de la dilution.

La liqueur employée est une solution 1/2 normale.

Phénol.	Eau.	NaOH.
	cc	cc
0,2	10	4,2
"	20	4,2
"	30	4,2
0,2	45	4,4
"	60	4,6
"	110	5,0
"	210	6,5

Limite 15 cc. pour 0^{gr},1 de phénol.

(1) BADER, *Zeitschrift de Fresenius*, 1892, t. 31, p. 58.

On voit donc que la quantité de soude à ajouter pour le virage augmente avec la dilution, il faut donc ne pas dépasser une certaine dilution : 30 à 40 cc. d'eau pour 0^{gr},2 de phénol, si l'on veut que le dosage ait assez d'exactitude.

Influence de l'alcool. — L'hydrogénation du phénol ayant lieu dans l'alcool, nous avons cherché si le virage avait lieu de la même façon en présence de quantités croissantes d'alcool.

Phénol.	Eau.	Alcool.	Soude.
gr	cc	cc	cc
0,1	195	0,0	5,9
»	194	1,0	5,8
»	193	2,0	5,8
»	190	5,0	5,4
»	185	10,0	5,4

Eau + alcool = 200 cc. Limite 1 0/0 d'alcool.

0,2	40	0,0	4,2
»	40	0,1	4,2
»	40	0,2	4,2
»	40	0,4	4,2
»	40	1,0	3,6
»	40	1,5	3,7

Eau + alcool = 40 cc. Limite 1 0/0.

Il en résulte que l'alcool ne doit pas dépasser 1 0/0 pour qu'il soit sans action sur le dosage du phénol.

Influence de la cyclohexanone.

Phénol.	Eau.	Alcool.	Cyclohexanone.	Soude.
cc	cc	cc	cc	cc
0,2	40	0,0	0,0	4,2
0,2	40	0,05	0,05	4,2
0,2	40	0,1	0,1	4,0
0,2	40	0,2	0,2	3,7
0,2	40	0,4	0,4	3,0
0,2	40	1,0	1,0	2,0

Eau + alcool = 40 cc. dans tous les essais.

La quantité de cyclohexanone influe donc beaucoup sur l'exac-

titude du dosage; mais comme dans l'hydrogénation du phénol la quantité de cyclohexanone ne dépassait pas le $\frac{1}{3}$ du phénol en présence, nous n'avons pas eu à faire de correction sauf dans le dosage de la page 28; après la fixation de 4,2 d'hydrogène, il y avait autant de cyclohexanone que de phénol, le dosage indiquant 21^{er},6 de phénol j'ai ajouté à ce nombre la correction correspondant à la quantité de phénol masqué, soit 2,4 et j'ai inscrit dans le tableau 23,7.

Enfin tous les dosages doivent être effectués avec le même nombre de gouttes de la solution alcoolique de trinitrobenzène.

Mode opératoire. — On dissout 100 grammes de phénol dans l'alcool, puis on complète à 250 cc. On soumet le mélange à l'hydrogénation et, tous les 10 litres, j'ai prélevé des essais de 8 cc., dont 5 cc. servent au dosage de la cyclohexanone et le reste au dosage du phénol.

Afin de me trouver dans les limites expérimentales trouvées précédemment, j'ai effectué le dosage par la soude, en observant pour l'eau la dilution convenable (7 à 20 grammes de phénol par litre d'eau) et pour l'alcool (1 0/0).

De cette façon les résultats étaient comparables entre eux et la méthode suffisamment exacte pour m'indiquer la marche de l'hydrogénation. Voici les résultats d'une expérience faite avec 5 grammes de platine.

H ² . lit	Phénol. gr	Cyclohexanone. gr
0,0	100,0	0,0
10,2	84,6	7,7
20,6	72,6	10,9
31,2	47,0	11,95
42,0	29,0	10,5
53,0	23,5	8,8
69,8	21,1	5,5
85,6	0,0	0,0

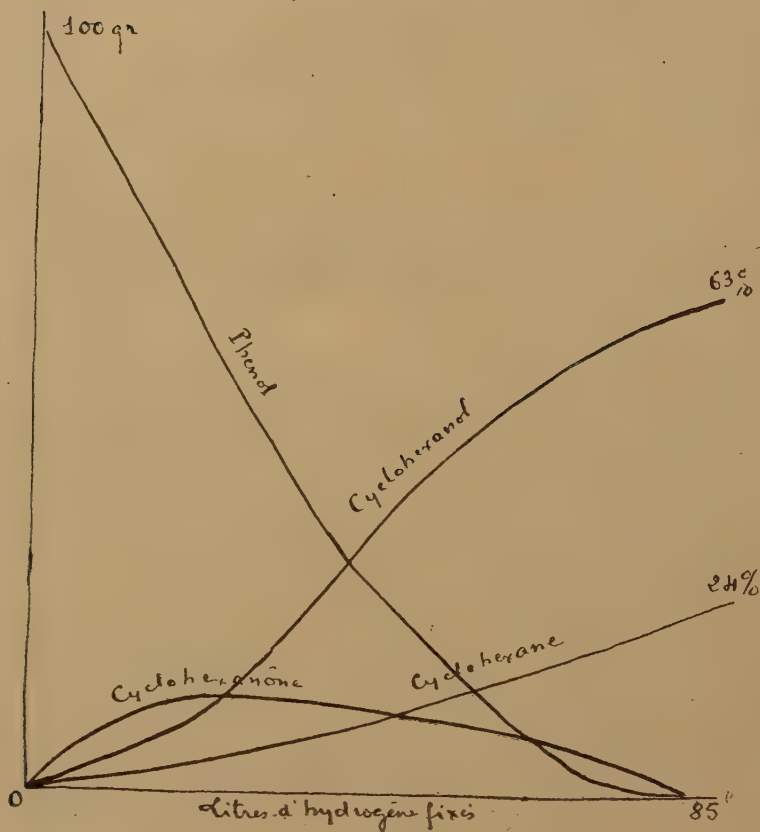
Si l'on ajoute à ces données (phénol cyclohexanol) la courbe du cyclohexanol formé et celle du cyclohexane, on a tous les renseignements concernant l'hydrogénation du phénol.

Pour obtenir les quantités de cyclohexanol formé au cours de la réaction, j'ai fait plusieurs expériences de 100 grammes de phénol chacune, et arrêté l'hydrogénation à 10 litres, 20 litres, 40 litres, 60 litres, 80 litres. En traitant le mélange par la soude puis

distillant la partie débarrassée de cyclohexanone, j'ai obtenu le cyclohexanol qui a été ensuite séché soigneusement puis pesé.

Hydrogénation de 100 gr. de phénol.

— dans 250 cc. d'alcool.



Courbe 3.

CHAPITRE III

Étude de la double liaison par l'hydrogénation catalytique.

Dans ce chapitre, je fais d'abord l'étude complète de l'hydrogénation de l'anisal camphre droit et de son isomère le méthylsalicylal, puis j'étudie l'hydrogénation du benzal, de l'éthylidène et de l'hexahydrobenzal camphre, seulement au point de vue de la variation du pouvoir rotatoire en fonction de l'hydrogène absorbé.

Enfin pour terminer, j'étudie l'hydrogénation d'une série de mélanges de corps droit et gauche en suivant la réaction à l'aide du pouvoir rotatoire.

1) *Anisal camphre droit et méthylsalicylal camphre droit.*

L'étude de ces hydrogénations peut se faire à différents points de vue ;

A) Comparaison des vitesses d'hydrogénation de la double liaison éthylénique et des doubles liaisons du noyau ;

B) Étude des différents corps obtenus en saturant complètement toutes les doubles liaisons ;

C) Variation de la vitesse dans les différents solvants ;

D) Variation du pouvoir rotatoire en fonction du volume d'hydrogène absorbé.

A) *Vitesse d'hydrogénation.* — J'ai fait deux expériences avec la même quantité d'anisal de méthylsalicylal (2 grammes) diluée dans

50 cc. d'acide acétique, dans les deux cas, en présence de 2 grammes de platine d'un échantillon de qualité moyenne.

Dans les tableaux ci-dessous, j'ai mentionné la quantité d'hydrogène absorbé au fur et à mesure de la réaction et en regard la vitesse correspondante (nombre de cc. absorbés en 5 minutes).

EXPÉRIENCE N° 1.

Méthylsalicylal camphre : 2 gr.

Acide acétique : 50 cc.

Platine : échantillon A. 2 gr.

Temps.	Hydrogène fixé.	Vitesse.
9 ^h 17 ^m	0 ^{cc}	»
9 20.....	50	»
9 22.....	175	»
9 25.....	250	200 ^{cc}
9 30.....	325	75
9 35.....	375	50
9 40.....	425	50
9 45.....	470	45
50,	515	45
9 55.....	555	40
10 00.....	595	40
10 05.....	630	35
10 10.....	670	40
10 15.....	705	35
60 20.....	740	35
10 25.....	775	35
10 30.....	785	10
10 35.....	800	15

EXPÉRIENCE N° 2.

Anisal : 2 gr.

Acide acétique : 50 cc.

Platine : échantillon A 2 gr.

Temps.	Hydrogène fixé.	Vitesse.
4 ^h 46 ^m	25 ^{cc}	»
4 50.....	225	250 ^{cc}
4 55.....	400	175
5 00.....	550	150
5 05.....	700	150
5 10.....	825	125
5 15.....	890	60
5 20.....	910	30

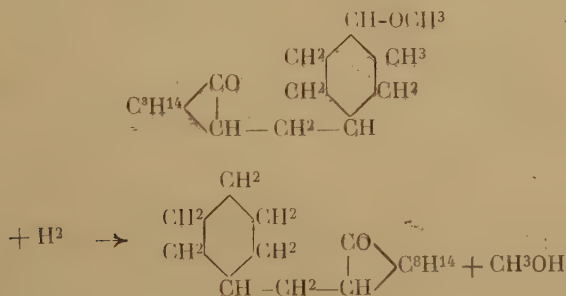
De l'examen de ces tableaux, il résulte que l'hydrogénation de la double liaison est rapide dans les deux cas, mais plus rapide pour l'anisal que pour son isomère ; puis la vitesse diminue indiquant l'hydrogénation du noyau.

	Anisal.	Méthylsalicylal.
Hydrogénation de la double liaison.....	0 ^h 04 ^m	0 ^h 06 ^m
totale...	0 34	1 48

L'hydrogénation de l'anisal est donc plus facile que celle de son isomère ; nous reviendrons sur ce point quand nous hydrogénerons ensemble l'anisal gauche et le méthylsalicylal droit.

B) *Étude des corps saturés obtenus.* — On voit également, d'après ces expériences, que l'anisal camphre a fixé plus d'hydrogène que son isomère : 910 cc. au lieu de 800 cc. quoique les conditions expérimentales aient été les mêmes dans les deux cas.

Il faut 800 cc. d'hydrogène pour saturer complètement les 2 grammes d'anisal et obtenir l'hexahydroanisal ; l'excès d'hydrogène fixé indique qu'il y a eu hydrogénation du radical méthoxyl, mais pas complètement puisqu'il aurait fallu fixer dans ce cas 200 cc. de plus.



J'ai supposé alors que cette hydrogénation du radical méthoxyl était due à l'activité du platine ; une expérience refaite dans les mêmes conditions que précédemment, mais avec un Pt moins énergique me donna des résultats confirmant cette hypothèse.

EXPÉRIENCE N° 3.

Anisal : 2 gr.

Acide acétique : 50 cc.

Platine : 2 gr. échantillon B (moins énergétique).

Temps.	Hydrogène lre
10 ^h 17 ^m	— 100 ^{cc}
10 20.....	— 50
10 22.....	0
10 25.....	+ 75
10 30.....	+ 180
10 35.....	+ 275
10 40.....	+ 360
10 45.....	440
10 50.....	520
10 55.....	580
11 00.....	640
11 05.....	675
11 10.....	680

Volume total fixé : 0^l,780.

Conclusion. — Lorsque l'on hydrogène dans l'acide acétique de l'anisal camphre, avec un platine peu actif, l'hydrogénation s'arrête au radical OCH^3 ; dans le cas contraire, la réaction va plus loin et l'on peut obtenir finalement l'hexahydrobenzylcamphre.

Dans le cas du méthylsalicylal camphre, même avec un platine très actif, on n'hydrogène pas le radical méthoxyl.

Confirmation de ces résultats par l'analyse.

Expérience n° 1. — Hydrogénation du méthylsalicylal camphre.

Après avoir chassé l'acide acétique et distillé dans le vide, j'ai obtenu quelques cc. d'un liquide sirupeux dont j'ai fait l'analyse.

Analyse. — Subst. pesée, 0^{gr},3397; CO^2 , 0^{gr},9696; H^2O , 0^{gr},3292. — D'où trouvé: C 0/0, 77.8; H 0/0, 10.8. — Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^2$: C 0/0, 77.6; H 0/0, 10.79.

L'hexahydrométhylsaligénylcamphre est un liquide sirupeux de densité $d_{20} = 0,99$ et bouillant à 185-190° sous 12 mm.; $[\alpha]_D = +54^\circ$.

Expérience n° 2. — Hydrogénation de l'anisal camphre.

Analyse. — Poids de subst., 0^{gr},2689; CO², 0^{gr},8047; H²O, 0^{gr},2664. — D'où trouvé : C 0/0, 81.4; H 0/0, 11. — Calculé pour C¹⁸H³⁰O² : C 0/0, 77.6; H 0/0, 10.79; calculé pour C¹⁷H³⁰O : C 0/0, 82.2; H 0/0, 11,2.

Cette analyse correspond donc bien à un mélange d'hexahydro-anisyle et d'hexahydrobenzyle.

Expérience n° 3. — Hydrogénation de l'anisal camphre (platine peu énergique).

Analyse. — Poids de subst., 0^{gr},2510; CO², 0^{gr},7169; H²O, 0^{gr},2444. — D'où trouvé : C 0/0, 77,9; H 0/0, 10,82. — Calculé pour C¹⁸H³⁰O² : C 0/0, 77,6; H 0/0, 10,79.

Le corps obtenu est donc bien l'hexahydroanisyl camphre, de densité $d_{20} = 0,98$ et bouillant à 185-190° sous 12 mm.

C) *Variations de la vitesse d'hydrogénation* de l'anisal camphre dans les différents solvants.

J'ai fait quatre expériences avec la même quantité d'anisal, dans des solvants différents, et en présence de la même quantité de platine prélevé dans un même échantillon. Les résultats obtenus ont permis de classer les solvants d'après les vitesses obtenues.

Solvant.	Durée d'hydrogénation pour fixer 1 mol. d'hydrogène.	Durée de l'hydrogénation totale.
Alcool.....	Plusieurs heures	Plusieurs heures
Éther anhydre.....	20 m.	2 h.
— acétique.....	10	53 m.
Acide —	4	34

Conclusion. — C'est dans l'acide acétique que l'anisal camphre s'hydrogène le plus vite.

D) *Variations du pouvoir rotatoire* en fonction du volume d'H absorbé.

1) Anisal camphre.

Expérience n° 1.

Ayant dissout 20 gr. d'anisal dans 200 cc. d'acide acétique, j'ai prélevé des essais de 5 cc. de liquide au fur et à mesure de l'hy-

drogénation et j'ai mesuré la rotation sous 5 cm. pour les raies jaunes et bleues du mercure.

Volume d'hydrogène absorbé.	Rotation.	
	Raie jaune.	Raie bleue.
0 ^{cc}	+ 27°	67° 30'
716	+ 14, 48'	37, 16
1448	+ 9	23, 30
2198	+ 4	9, 30
2967	+ 3, 30	5, 20
3755	+ 2, 40	3, 40
4564	+ 2	3, 30
5394	+ 2	3, 30
6735	+ 2	3, 30
7330	+ 2	3, 30

On voit, d'après ces résultats, que la rotation diminue d'abord très vite pendant la fixation des deux premiers litres, puis beaucoup plus lentement : ce qui indique que la double liaison s'hydrogène tout d'abord, puis ensuite celle du noyau ; l'exaltation du pouvoir rotatoire étant due à la présence de la double liaison entre les deux noyaux (M. HALLER, *C. R.*, t. 128, p. 1272). Toutefois la courbe de la rotation en fonction du vol. absorbé ne présente pas de cassure nette : l'anisyl camphre commence à s'hydrogéner dans le noyau, avant que tout l'anisal ait disparu.

J'ai en effet vérifié que, en arrêtant l'hydrogénation après avoir fixé 2^l, c'est-à-dire le vol. d'hyd. correspondant à la saturation de la double liaison, on n'obtenait pas de l'anisyl camphre pur. La méthode au noir de Pt ne permet donc pas d'obtenir à l'état pur l'anisyl camphre, néanmoins elle permet de préparer (à condition d'opérer avec un échantillon de Pt d'une activité moyenne), de l'hexahydroanisyl camphre.

Ces résultats sont analogues à ceux déjà obtenus par M. VAVON, en hydrogénant le benzal camphre (1).

2) *Variations du pouvoir rotatoire* dans l'hydrogénation du benzal, méthylsalicylal, éthylidène, hexahydrobenzal camphre droit et anisal camphre gauche.

Avant d'étudier le mélange de chacun de ces corps avec l'anisal gauche, je les ai hydrogénés d'abord seuls pour mesurer les variations de leur pouvoir rotatoire, en fonction du vol. d'H absorbé.

(1) M. VAVON, *Thèse de Doctorat*, Paris 1913, p. 100.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux suivants :

Benzal : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α .
0 ^{cc}	+ 6° 48'
42	+ 5,40
111	+ 4
235	+ 2,30
262	+ 1,
800	+ 0,54

Méthylsalicylal : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α .
50 ^{cc}	+ 5° 15'
216	+ 1,30
343	+ 0,48
821	+ 0,25
1208	+ 0,26

Éthylidène : 5 gr.
(50 0/0 d'impuretés).
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α .
0 ^{cc}	+ 2° 24'
157	+ 1,48
305	+ 1,26

Hexahydrobenzal : 2 gr.
Acide acétique : 50 cc.

Vol. d'H.	α .
0 ^{cc}	+ 2° 42'
83	+ 2,18
275	+ 1,30

Anisal gauche : 3 gr.
Acide acétique : 100 cc.

Vol. d'H.	α .
0 ^{cc}	— 13° 16'
25	— 12,50
836	— 11,20
486	— 9 40
805	— 8,06
1057	— 6,48

3) *Mélange de deux corps actifs, l'un droit et l'autre gauche.* —
Si l'on met en présence deux corps A et B et qu'on les hydrogène,
trois cas peuvent se présenter :

- 1) A — s'hydrogène le premier — B, ensuite.
- 2) B — s'hydrogène le premier — A, ensuite.
- 3) A et B s'hydrogènent ensemble.

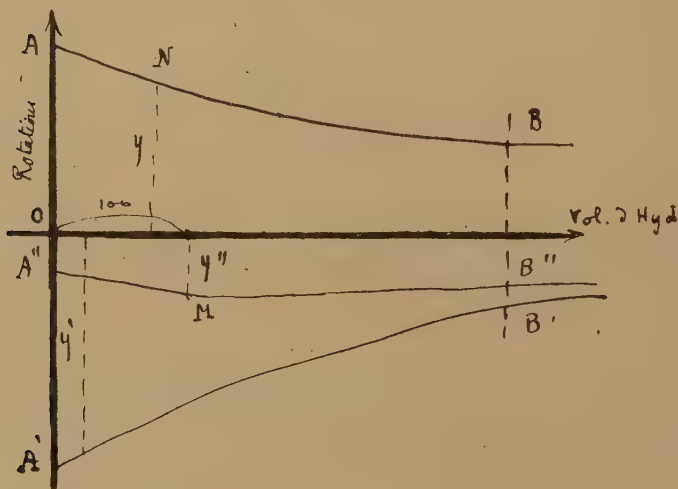
Les mélanges que j'ai étudiés rentrent tous dans la 3^e catégorie;
connaissant alors les variations du pouvoir rotatoire de chacun
d'eux et celle du mélange, j'ai pu ainsi déduire à chaque instant

la quantité d'hyd. absorbé par chacun des deux corps et en tirer des conclusions concernant leurs vitesses d'hydrogénation respectives.

EXEMPLE N° 1. — *Cas du mélange de benzal droit et d'anisal gauche.*

On hydrogène ensemble 3 gr. de benzal droit et 3^{gr},37 d'anisal gauche, c'est-à-dire des quantités équimoléculaires. Comme l'on veut comparer les vitesses d'hydrogénation de la double liaison, on fixe la quantité d'hydrogène nécessaire à la saturation soit 600 cc., et l'on prélève au cours de la réaction des essais de 10 cc. où l'on mesure la rotation.

En portant en abscisses les vol. d'hyd. absorbé exprimé en centimètres cubes, en ordonnées les rotations, on peut représenter graphiquement les variations de rotation du benzal droit, de l'anisal gauche et du mélange.



Les parties intéressantes de ces courbes sont celles où la double liaison s'hydrogène seule, c'est-à-dire la partie AB, A'B', A''B''. On constate que les deux courbes AB et A'B' ne sont pas rigoureusement des droites, cela tient à l'hydrogénation simultanée du noyau qui s'ajoute à celle de la double liaison. Cette influence

faible au début va en s'accroissant au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse.

Détermination des volumes d'hydrogène absorbés par chacun de ces corps. — Prenons un point M de la courbe du mélange représentant la rotation pour 100 cc. d'hyd. fixés. Je cherche par tâtonnements sur les courbes AB et A'B' des points N et P tels que la somme algébrique des ordonnées y et y' soit égale à celle du Pt. M, y'' , et la somme des abscisses $x + x'$ égale à x'' . Ce sont ces abscisses x et x' qui représentent les volumes d'hy. absorbés par le benzal et l'anisal quand le volume total est égal à x'' .

Le tableau ci-dessous indique comment l'hydrogène se partage pendant la réaction entre le benzal et l'anisal :

Benzal droit.		Anisal g.	Benzal droit + Anisal gauche.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation	Rotation	Hyd. total.	Rotation	Hyd. fixé par		$\frac{\text{Benzal}}{\text{Anisal}}$
	$\alpha.$				$\alpha.$	anisal.	
0 ^{cc}	+ 6°8	— 8°5	0 ^{cc}	— 2°0	»	»	»
50	+ 5,5	— 8,0	50	— 2,6	10 ^{cc}	40 ^{cc}	4
100	+ 4,4	— 7,3	100	— 3,3	25	75	3
150	+ 3,5	— 6,7	200	— 4,2	60	140	2,3
200	+ 2,8	— 6,2	400	— 4,9	130	270	2
250	+ 2,3	— 5,8	»	»	»	»	»
300	+ 1,8	— 5,3	»	»	»	»	»

Les rotations sont exprimées en degré et 1/10.

— On voit d'après ce tableau que la double liaison du benzal s'hydrogène quatre fois plus vite que celle de l'anisal, puis au fur et à mesure que la réaction se poursuit, le benzal continue à prendre plus d'hyd. que l'anisal, tant pour la double liaison médiane que pour celle du noyau.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus en hydrogénant séparément avec le même platine l'anisal et le benzal. On constate alors qu'ils s'hydrogènent à peu près à la même vitesse, mais comme je l'ai dit précédemment, il résulte des expériences de M. VAVON que l'on doit envisager la vitesse lue comme la résultante des vitesses de trois phases successives.

Il n'est donc pas étonnant que les conclusions soient différentes dans les deux cas :

Benzal. Vitesse:		Anisal. Vitesse.	
min		mth	
3 3/4		3 1/4	
3 3/4		2 3/4	
4 1/2		2 3/4	
4 1/2		3 1/4	
6		3 1/4	
6		3 1/2	
6		4	
8		4 1/2	
9		4 1/2	

Vitesse : temps nécessaire à la fixation de 25 cc. d'hyd.

**EXEMPLE N° 2. — Mélange d'anisal gauche
et de salicylal droit.**

Anisal gauche..... 3 gr.
Salicylal droit..... 3 gr.

J'obtiens en opérant comme précédemment un tableau indiquant les quantités d'hyd. prises par chacun des deux corps :

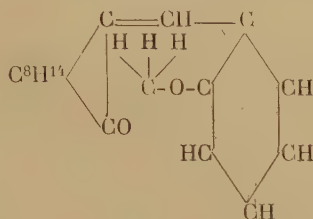
Salicylal droit.		Anisal g.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total	Rotation.	Hyd. fixé par		
					anisal.	salicylal.	
0 ^{cc}	+ 6°6	— 7°5	»	»	»	»	»
50	+ 5,2	— 7,0	0 ^{cc}	— 1°0	»	»	»
100	+ 4,0	— 6,4	50	— 1,2	30 ^{cc}	20 ^{cc}	1,5
150	+ 2,7	— 5,9	100	— 1,0	70	30	2,3
200	+ 1,8	— 5,4	200	— 1,0	140	60	2,3
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 1,0	280	120	2,3
300	+ 1,0	— 4,5	»	»	»	»	»

— La double liaison de l'anisal s'hydrogène plus vite que celle de son isomère.

Pour expliquer que l'hydrogène a plus d'affinités pour la double

aison de l'anisal que pour celle de son isomère, il faut avoir recours à la théorie des empêchements stériques.

La présence du radical OCH^3 en ortho, par rapport au carbone portant la chaîne éthylénique, devant masquer par son développement dans l'espace la double liaison éthylénique.



EXEMPLE N° 3. — *Mélange d'anisal gauche et d'hexahydrobenzal droit.*

Anisal gauche..... 3 gr.

Hexahydrobenzal droit..... 25^{gr}, 73

Hexahydro benzal.		Anisal.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total.	Rotation.	Hyd. fixé par		
					H. benzal.	anisal.	
0 ^{cc}	+ 1 ^o 9	— 7 ^o 5	»	»	»	»	»
50	+ 1,7	— 7,0	0 ^{cc}	— 6 ^o 0	»	»	»
100	+ 1,6	— 6,4	50	— 5,5	25 ^{cc}	25 ^{cc}	1
150	+ 1,5	— 5,9	100	— 5,0	40	80	1,5
200	+ 1,4	— 5,4	200	— 4,3	65	135	2
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 2,6	80	320	4
300	+ 1,2	— 4,5	»	»	»	»	»

Au début les vitesses sont égales, c'est-à-dire l'hyd. a autant d'affinités pour la double liaison de l'anisal que pour celle de l'hexahydrobenzal, mais comme le noyau de l'anisal s'hydrogène ensuite, c'est ce dernier qui, finalement, prend le plus d'hydrogène.

EXEMPLE N° 4. — *Mélange d'anisal gauche
et d'éthylidène camphre droit.*

Éthylidène 4 gr.
Anisal 3

Éthylidène.		Anisal.	Mélange.				Rapport.
Hyd. fixé.	Rotation.	Rotation.	Hyd. total.	Rotation.	Hyd. fixé par		
					éthylidène	anisal.	
0 ^{cc}	+ 1°9	— 7°5	»	»	»	»	»
50	+ 1,8	— 7,0	0 ^{cc}	— 5°8	»	»	»
100	+ 1,6	— 6,4	50	— 5,45	30 ^{cc}	20 ^{cc}	1,5
150	+ 1,5	— 5,9	100	— 5,2	50	50	1
200	+ 1,4	— 5,4	200	— 4,4	80	120	0,66
250	+ 1,3	— 5,0	400	— 3,5	150	250	0,60
300	+ 1,2	— 4,5	»	»	»	»	»

(Théoriquement je n'aurais dû prendre que 2 gr. d'éthylidène, mais comme il est à 50 0/0, j'ai dû en prendre 4 gr pour être dans les mêmes conditions moléculaires.)

Au début c'est l'éthylidène qui prend le plus d'hydrogène, puis au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse, la quantité prise par l'anisal augmente par suite de l'hydrogénation du noyau, puis elle devient supérieure à la quantité absorbée par l'éthylidène.

Ces résultats sont encore conformes à la théorie des empêchements stériques : en effet, l'hyd. a plus de facilité pour saturer la double liaison quand elle se trouve entre un noyau et une chaîne que lorsqu'elle est entre deux noyaux.

Conclusions. — Par ces différents exemples, j'ai montré que la méthode d'hyd. au noir de platine permettait de comparer les affinités de deux corps pour l'hydrogène. Elle m'a permis en même temps de vérifier la théorie de V. MEYER dans quelques cas particuliers et d'établir entre autres les deux principes suivants pour les cas étudiés :

- 1) Il est plus facile d'hydrogéner une double liaison qui se trouve

entre un noyau et une chaîne latérale, qu'une double liaison située entre deux noyaux;

2) Lorsque l'on hydrogène une double liaison située entre deux noyaux, la vitesse avec laquelle l'hyd. sera absorbé dépendra de la place des substitutions se trouvant sur le noyau considéré.

Si la substitution est en ortho par rapport au carbone portant la chaîne éthylénique, la vitesse sera plus petite que lorsqu'elle sera en para.

Vu : *le Doyen,*

PETIT,

janvier 1922.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Nancy, le 4 janvier 1922.

CH. ADAM,

Membre de l'Institut.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Préparation de l'Ammoniaque par la Cyanamide, et son oxydation par le Platine.

Vu et approuvé.

Nancy, le 3 janvier 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 4 janvier 1922.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 468.6.1922.
